

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **03-185448**

(43)Date of publication of application : **13.08.1991**

(51)Int.Cl.

G03F 7/022
H01L 21/30

(21)Application number : **01-325470**

(71)Applicant : **JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD**

(22)Date of filing : **15.12.1989**

(72)Inventor : **OKUDA CHOZO**
NAKAGAKI KOICHI
ISAMOTO YOSHITSUGU
MIURA TAKAO

(54) RADIATION SENSITIVE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To form fine resist patterns by adjusting the content of an acid component to a specified value or below.

CONSTITUTION: Prescribed ratios of an alkali-soluble resin, 1, 2-quinonediazide compd., bisazide compd., various compounding agents, etc., are dissolved into solvents of ethers, such as dihexyl ether, aliphatic acids, such as caproic acid, and aromatic hydrocarbons, such as xylene, and the soln. is filtered with a filter of about 0.2 μ m pore size. The solvent is preferably in a 5 to 50wt.% range of the concn. of the solid content. The concn. of the acid component is adjusted to a range of $\leq 1.0 \times 10^{-3}$ mili equiv./g, more preferably $\leq 0.8 \times 10^{-3}$ mili equiv./g. The decreasing of the concn. of the acid component is so executed as to obviate the generation of an acid compd. or to allow the sufficient removal of the acid compd. at the time of synthesizing of the alkali-soluble resin which is the main component of the compsn. The fine resist patterns are formed in this way.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

PL-9121

10/15

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-185448

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)8月13日

G 03 F 7/022
H 01 L 21/30

7124-2H
2104-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全12頁)

⑮ 発明の名称 感放射線性樹脂組成物

⑯ 特 願 平1-325470

⑰ 出 願 平1(1989)12月15日

⑱ 発 明 者 奥 田 長 蔵 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 中 垣 浩 一 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 勇 元 喜 次 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑱ 発 明 者 三 浦 孝 夫 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社
内
⑲ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号
⑳ 代 理 人 弁理士 岩見谷 周志

明 細 書

1. 発明の名称

感放射線性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(I) アルカリ可溶性樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物において、

酸成分の含有量が 1.0×10^{-3} ミリ当量/g以下の範囲に調整されていることを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、アルカリ可溶性樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物に関し、さらに詳しくは紫外線、X線、電子線、分子線、γ線、シンクロトロン放射線、プロトンビーム等の放射線に感応し、特に集積回路作成用レジストとして好適な感放射線性樹脂組成物に関する。

(従来の技術)

アルカリ可溶性樹脂、感放射線性化合物および溶剤を主に含有して成る感放射線性樹脂組成物は、

高解像度のレジストパターンが得られるので集積回路の製造に多く用いられている。この感放射線性樹脂組成物によるパターンの形成は、例えばこれをウェハー上に塗布し、溶剤を揮散させてウェハー上に感放射線樹脂層を形成し、部分的に放射線を照射し、現像液で現像することにより行われる。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、これらの感放射線性樹脂組成物を使用してウェハー上にパターンを形成すると、パターンの一部が剥がれてしまい、所望のレジストパターンが形成できないという現象が発生することがあった。特に近年は、形成すべきパターンの寸法が小さくなっており、微細なパターンでの剥がれが重要な問題となっている。

したがって、本発明の目的は、パターン形成時におけるパターンの剥がれを有効に回避し、レジスト層を形成するのに好適な感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、酸成分の含有量を一定値以下に調整することにより、上記の目的を達成することに成功したものである。

すなわち本発明によれば、アルカリ可溶性樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物において、

酸成分の含有量が 1.0×10^{-3} ミリ当量/g以下の範囲に調整されていることを特徴とする感放射線性樹脂組成物が提供される。

本発明の感放射線性樹脂組成物としては、例えば①アルカリ可溶性樹脂、1,2-キノンジアジド化合物および溶剤を主体とする組成物、並びに②アルカリ可溶性樹脂、ビスアジド化合物および溶剤を主体とする組成物が挙げられる。

アルカリ可溶性樹脂

本発明において用いられるアルカリ可溶性樹脂としては、例えばアルカリ可溶性ノボラック樹脂（以下、単に「ノボラック樹脂」と記載する）を好適に使用することができる。このノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下に重縮合することによって得られる。

2種以上組み合わせて用いられる。

アルデヒド類：

フェノール類と重縮合させるアルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、ベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルベンズアルデヒド等が用いられる。これらのアルデヒド類うち、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドおよびベンズアルデヒドが好ましい。これらのアルデヒド類は単独でまたは2種

フェノール類：

この様なフェノール類としては、例えばフェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、ヒドロキシノン、カテコール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、ピログロール、 α -ナフトール、ビスフェノールA、ジヒドロキシ安息香酸エステル、没食子酸エステル等を挙げることができる。これらのフェノール類のうち、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノールおよびビスフェノールAが好ましい。これらのフェノール類は、単独でまたは

以上組み合わせて用いることができる。

アルデヒド類は、フェノール類の1モルに対し、0.7~3モルが好ましく、より好ましくは0.75~1.3モルである。

酸触媒：

重縮合に用いる酸触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸等を挙げることができる。これら酸触媒の使用量は、通常、フェノール類1モルに対し、 1×10^{-4} ~ 5×10^{-1} モルである。

重縮合反応：

重縮合においては、通常、反応媒質として水が用いられるが、重縮合に用いられるフェノール類がアルデヒド類の水溶液に溶解せず、反応初期から不均一系になる場合は、反応媒質として親水性溶媒を使用することもできる。これらの親水性溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類またはテトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類が挙げられる。これらの反応媒質の使用量は、

通常、反応原料 100重量部当たり、20～1000重量部である。

重縮合の温度は、反応原料の反応性に応じて、適宜調整することができるが、通常、10～200℃、好ましくは70～150℃である。

重縮合終了後、系内に存在する未反応原料、酸触媒および反応媒質を除去し、ノボラック樹脂を回収する。

また上記で得られたノボラック樹脂は、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル等の溶剤に溶解させ、この樹脂溶液に水溶性アルコールおよび水を加えて混合した後、樹脂層と水溶液層とに分離することにより、低粘度の一部を水溶液層に除去し、分子量を調整することもできる。この一部の低粘度が除去されたノボラック樹脂は、前記樹脂層を回収し、これを減圧下で加熱することにより、水分等が除去されて回収される。

本発明において使用するノボラック樹脂のポリ

2,4-ジヒドロキシフェニルプロピルケトン、
2,4-ジヒドロキシフェニル-n-ヘキシルケトン、
2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4-トリヒドロキシフェニル-n-ヘキシルケトン、
2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',3,4,6'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,3',4,4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、2,3',4,4',5',6'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン等の(ポリ)ヒドロキシフェニルアルキルケトンまたは(ポリ)ヒドロキシフェニルアリールケトンの1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、
1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル；
ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、
ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、

スチレン換算重量平均分子量は、通常、2000～25000、好ましくは3500～20000である。平均分子量が2000未満ではパターン形状、解像度および現像性が悪化し、25000を越えるとパターン形状および現像性が悪化し、特に感度が低下する傾向がある。

1,2-キノンジアジド化合物

本発明において使用される1,2-キノンジアジド化合物としては、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等が挙げられる。

具体的には、

p-クレゾール、レゾルシン、ピロガロール、フロログリシノール等の(ポリ)ヒドロキシベンゼンの1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル；

ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、
2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、
2,2-ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)プロパン、
2,2-ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン等のビス((ポリ)ヒドロキシフェニル)アルカンの1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル；
3,5-ジヒドロキシ安息香酸ラウリル、
2,3,4-トリヒドロキシ安息香酸フェニル、
3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸ラウリル、
3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸プロピル、
3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸フェニル等の(ポリ)ヒドロキシ安息香酸アルキルエステルまたは(ポリ)ヒドロキシ安息香酸アリールエステルの1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル；

ビス(2,5-ジヒドロキシベンゾイル)メタン、
 ビス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾイル)メタン、
 ビス(2,4,6-トリヒドロキシベンゾイル)メタン、
 p-ビス(2,5-ジヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、
 p-ビス(2,3,4-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン、
 p-ビス(2,4,6-トリヒドロキシベンゾイル)ベンゼン等のビス((ポリ)ヒドロキシベンゾイル)アルカンもしくはビス((ポリ)ヒドロキシベンゾイル)ベンゼンの1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル；
 エチレングリコール-ジ(3,5-ジヒドロキシベンゾエート)、ポリエチレングリコール-ジ(3,5-ジヒドロキシベンゾエート)、ポリエチレングリコール-ジ(3,4,5-トリヒドロキシベンゾエート)等のポリエチレングリコール-ジ((ポリ)ヒドロキシベンゾエート)の1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキ

スルホン酸エステル、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,3,4,2'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3'-メトキシ-2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのテトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；
 が好ましい。

これらの1,2-キノンジアジド化合物は単独でまたは2種以上混合して用いられる。また1,2-キノンジアジド化合物は、ノボラック樹脂の1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-

ノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル；

等を例示することができる。また本出願人の特開平1-144463号公報および特開平1-156738号明細書に記載されている1,2-キノンジアジド化合物も用いることができる。

前記1,2-キノンジアジド化合物のうち、特に2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2,4,6-トリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルなどのトリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；

2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステルまたは1,2-ナフトキノンジアジド-5-

5-スルホン酸エステルのように、その一部あるいは全量が前記アルカリ可溶性樹脂と反応して縮合体を形成していてもよい。

本発明において使用する1,2-キノンジアジド化合物中の1,2-ナフトキノンジアジド基の含有量は、通常、40～90重量%であり、特にトリヒドロキシベンゾフェノンまたはテトラヒドロキシベンゾフェノンにエステル結合している1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸基の数(縮合比)は、トリヒドロキシベンゾフェノン/1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルの場合で、平均1.5～3、テトラヒドロキシベンゾフェノン/1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルの場合で平均2～4が好ましい。

これら1,2-キノンジアジド化合物の配合量は、前記アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、通常、5～100重量部、好ましくは10～50重量部である。この配合量が少なすぎると、パターンニングが困難であり、一方配合量が多すぎると、アルカリ性水溶液からなる現像液による現像が困難とな

る場合がある。

ビスアジド化合物

本発明において使用されるビスアジド化合物としては、例えば4,4'-ジアジドスチルベン、p-フェニレンビスアジド、4,4'-ジアジドベンゾフェノン、4,4'-ジアジドフェニルメタン、4,4'-ジアジドカルコン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ジアジドフェニル、4,4'-ジアジド-3,3'-ジメチルジフェニル、2,7-ジアジドフルオレノン、4,4'-ジアジドジベンジル、4,4'-ジアジドフェニルジスルフィド、4,4'-ジアジドフェニルエーテル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアジドジフェニルメタン、3,3'-ジアジドフェニルスルホン、4,4'-ジアジドフェニルスルフィン等を挙げることができる。

これらのビスアジド化合物の配合量は、上記アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、通常、

1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール等のアルコール類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類等を挙げることができる。これらの溶剤は単独で、または2種以上の組合せで使用される。

かかる溶剤は、固形分濃度が5~50重量%の範囲となるような量で使用されることが好適である。

各種配合剤

本発明においては、保存安定剤、増感剤、界面活性剤等の各種配合剤を配合することができる。

保存安定剤としては、例えばp-フェニルフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、2,5-ジ-t-アミルヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルシクロヘキサノン、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール、4,4'-ブチリデン-ビス(6-t-ブチル-m-クレゾール)等のフェノール系老化防止剤；トリエタノールアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、エチレンジア

3~100重量部であり、好ましくは5~50重量部である。3重量部未満では、バターニングが困難であり、100重量部を超えると得られる組成物の基板への塗布が困難となる。

溶剤

本発明において使用する溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテルなどのエーテル類、メチルセロルブアセテートプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、γ-ブチロラクトン、2-オキシプロピオン酸エチル等のエステル類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、イソホロン等のケトン類、カプロン酸、カプリル酸等の脂肪酸類、

ミン、テトラメチルエチレンジアミン、ブチルアミン、トリプロピルアミン、モノエタノールアミン、セチルアミン、ドデシルジメチルアミン、ジエタノールアミン、ベンジルアミン、モルフォリン、N-エチルモルフォリン、ピペリジン等の含窒素系化合物；2,4-ビス(α-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3,5-t-ブチルアニリド)-1,3,5-トリアジン等の各種含イオウ系老化防止剤を挙げることができる。

これらの保存安定剤の配合量は、例えば前記フェノール系老化防止剤および含イオウ系老化防止剤において、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して10重量部以下であり、含窒素系化合物において、アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して5重量部以下であることが好ましい。

また増感剤は、レジストの感度を向上させるために配合されるものであり、このような増感剤としては、例えば2H-ピリド-(3,2-b)-1,4-オキサジン-3(4H)-オン類、10H-ピリド-(3,2-b)-(1,4)-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン

類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等が挙げられる。これらの増感剤の配合量は、1,2-キノンジアジド化合物 100重量部に対して、通常、100重量部以下である。

界面活性剤は、感放射線性樹脂組成物の塗布性や現像性を改良するために配合されるものであり、このような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面活性剤；エフトップ EF301, EF303, EF352（新秋田化成社製）、メガファックス F171, F172, F173（大日本イソキ社製）、フロラード FC430, FC431（住友スリーエム社製）、アサヒガード AG710, サーフロン S-382, SC-101, SC-102, SC-103, SC-104, SC-105, SC-106（旭硝子社製）

等のフッ素系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマー KP341（信越化学工業社製）；アクリル酸系またはメタクリル酸系（共）重量体ポリフロー No.75, No.95（共栄社油脂化学工業社製）が挙げられる。

これらの界面活性剤の配合量は、組成物の固形分 100重量部当たり、通常、2重量部以下である。

さらに本発明においては、放射線照射部の潜像を可視化させたり、放射線照射時のハレーションの影響を少なくするために、染料や顔料を配合することができ、また接着性を改善するために、接着助剤を配合することもできる。

ハレーションの影響を少なくするための染料としては、アゾ結合を有する化合物を挙げることができ、例えば C.I.Solvent Yellow 16、C.I.Solvent Yellow 21、C.I.Solvent Red 8、C.I.Solvent Red 100、Yellow BN-1123、Yellow BN-1124（三井東圧化学社製 商品名）、5-メチル-1-フェニル-4-フェニルアゾピラゾール、5-エチ

ル-3-メチル-1-フェニル-4-フェニルアゾピラゾール、3,5-ジメチル-1-フェニル-4-(2,5-ジクロロフェニルアゾ)ピラゾール、1-フェニル-4-フェニルアゾ-5-オキシピラゾール、3-メチル-1-フェニル-4-フェニルアゾ-5-オキシピラゾール、1-フェニル-4-(2,5-ジクロロフェニルアゾ)-5-オキシピラゾール、1-エチル-3-メチル-4-(4-クロロ-2-メチルフェニルアゾ)-5-オキシピラゾール、3-メチル-1-p-トリル-4-(2-メトキシ-4-ニトロフェニルアゾ)-5-オキシピラゾール、3-エチル-1-フェニル-4-(4-メトキシ-2-ニトロフェニルアゾ)-5-オキシピラゾール、3-メチル-1-フェニル-4-(2,4,5-トリクロロフェニルアゾ)-5-オキシピラゾール、3-メチル-1-フェニル-4-(4-クロロ-2-ニトロフェニルアゾ)-5-オキシピラゾール、1-p-ジメチルアミノフェニル-3-メチル-4-フェニルアゾ-5-オキシピラゾール、1-p-ジメチルアミノフ

エニル-3-メチル-4-(4-メチル-2-クロロフェニルアゾ)-5-オキシピラゾール、1-p-ジメチルアミノフェニル-3-メチル-4-(4-メチル-2-ニトロフェニルアゾ)-5-オキシピラゾール、1-フェニル-4-(4-メトキシフェニルアゾ)-5-オキシピラゾール、1-フェニル-4-フェニルアゾ-5-メチルイミダゾール、1-フェニル-2-メチル-4-フェニルアゾ-5-エチルイミダゾール、1-フェニル-2-メチル-4-(2,5-ジクロロフェニルアゾ)-5-メチルイミダゾール、1-フェニル-4-フェニルアゾ-5-オキシイミダゾール、1-フェニル-2-メチル-4-フェニルアゾ-5-オキシイミダゾール、1-フェニル-4-(2,5-ジクロロフェニルアゾ)-5-オキシイミダゾール、1-エチル-2-メチル-4-(5-クロロ-2-メチルフェニルアゾ)-5-オキシイミダゾール、1-p-トリル-2-メチル-4-(4-メトキシ-2-ニトリルフェニルアゾ)-5-オキシイミダゾール、1-フェニル-2-エチル-4-(4-

メトキシ-2-ニトロフェニルアゾ)-5-オキシ
 シイミダゾール、1-フェニル-2-メチル-4-
 -(3,4,5-トリクロロフェニルアゾ)-5-オキシ
 シイミダゾール、1-フェニル-2-メチル-4-
 -(4-クロロ-2-ニトロフェニルアゾ)-5-
 オキシイミダゾール、1-p-ジメチルアミノフ
 エニル-2-メチル-4-フェニルアゾ-5-オ
 キシイミダゾール、1-p-ジメチルアミノフェ
 ニル-2-メチル-4-(2-クロロ-4-メチル
 フェニルアゾ)-5-オキシイミダゾール、1-
 p-ジメチルアミノフェニル-2-メチル-4-
 -(4-メチル-2-ニトロフェニルアゾ)-5-オ
 キシイミダゾール、1-フェニル-4-メチル-
 5-フェニルアゾイミダゾール、1-フェニル-
 2-メチル-4-エチル-5-フェニルアゾイミ
 ダゾール、1-フェニル-2,4-ジメチル-5-
 (2,5-ジクロロフェニルアゾ)イミダゾール、1-
 フェニル-4-オキシ-5-フェニルアゾイミ
 ダゾール、1-フェニル-2-メチル-4-オキシ-
 5-フェニルアゾイミダゾール、1-フェニル-

ニル-4-オキシ-5-(2,5-ジクロロフェニルアゾ)イミダゾール、1-エチル-2-メチル-4-オキシ-5-(4-クロロ-2-メチルフェニルアゾ)イミダゾール、1-p-トリル-2-メチル-4-オキシ-5-(4-メトキシ-2-ニトロフェニルアゾ)イミダゾール、1-フェニル-2-エチル-4-オキシ-5-(4-メトキシ-2-ニトロフェニルアゾ)イミダゾール、1-フェニル-2-メチル-4-オキシ-5-(3,4,5-トリクロロフェニルアゾ)イミダゾール、1-フェニル-2-メチル-4-オキシ-5-(4-クロロ-2-ニトロフェニルアゾ)イミダゾール、1-p-ジメチルアミノフェニル-2-メチル-4-オキシ-5-フェニルアゾイミダゾール、1-p-ジメチルアミノフェニル-2-メチル-4-オキシ-5-(2-クロロ-4-メチルフェニルアゾ)イミダゾール、1-p-ジメチルアミノフェニル-2-メチル-4-オキシ-5-(4-メチル-2-ニトロフェニルアゾ)イミダゾール等が例示される。またアゾ結合を有する化合物以外にも8-

ジケトン誘導体を使用することもでき、このようなβ-ジケトン誘導体として、例えば 1,7-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-7-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス-(2,4-ジヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1-(4-ヒドロキシフェニル)-7-(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-4,4-ジメチル-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-4,4-ジエチル-1,6-ヘプタジエン-3,5-ジオン、1,7-ビス-(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)-1,2,6,7-テ

トラメチル- 1,6-ヘプタジエン- 3,5-ジオン、
1,7-ビス- (3-メトキシ-4-ヒドロキシフ
フェニル) -1,2,4,4',6,7-ヘキサメチル- 1,6-
ヘプタジエン- 3,5-ジオン、 1,7-ビス- (3
-エトキシ-4-ヒドロキシフェニル) - 1,6-
ヘプタジエン- 3,5-ジオン、 1,7-ビス- (3
-ブトキシ-4-ヒドロキシフェニル) - 1,6-
ヘプタジエン- 3,5-ジオン、 1- (3-メチル
-4-ヒドロキシフェニル) -7- (3-メトキシ
-4-ヒドロキシフェニル) - 1,6-ヘプタジ
エン- 3,5-ジオン、 1- (3,5-ジメチル-4-
ヒドロキシフェニル) -7- (3-メトキシ-4
-ヒドロキシフェニル) -1,6-ヘプタジエン-
3,5-ジオン、 1,7-ビス- (3-メチル-4-
ヒドロキシフェニル) - 1,6-ヘプタジエン- 3,5
-ジオン等が例示される。

これらの染料や顔料は、通常、アルカリ可溶性樹脂100重量部当り0.5～10重量部で配合される。

本発明組成物の調製

本発明組成物は、アルカリ可溶性樹脂、1,2-キノンジアド化合物、ビスアジド化合物、各種配合剤等の所定量を、前述した溶剤に溶解させ、孔径0.2 μ m程度のフィルターでろ過することによって調製される。

また本発明において重要なことは、組成物中の酸成分の濃度を 1.0×10^{-3} ミリ当量/g以下、好ましくは 0.8×10^{-3} ミリ当量/g以下の範囲に調整することである。そして、一般的には 0.1×10^{-3} ミリ当量/g程度まで酸成分の濃度を低減すれば、本発明の効果を十分に発揮する。

すなわち、一般のアルカリ可溶性樹脂を含有する感放射線性樹脂組成物中には、比較的高い濃度で酸成分が含まれているが、これは、アルカリ可溶性樹脂の製造に際して、触媒として酸性化合物が使用されており、この分解あるいは除去が十分に行われていないことによる。

しかして本発明者等の研究によれば、このような酸成分の濃度が高い場合にパターンの形成に際してパターンの剥がれを多く生じ、該濃度を前述し

た低い範囲にコントロールすることによって、パターンの剥がれを有効に回避し得ることが見出されたのである。

本発明において、組成物中の酸成分濃度の低減は、組成物の主成分となるアルカリ可溶性樹脂の合成に際して、酸化合物が発生しないように、あるいは酸化合物の除去が十分に行われるように留意することによって行うことができる。例えばノボラック樹脂の場合は、ノボラック樹脂を合成し回収する際に、減圧下、内温が150～200℃好ましくは160～190℃となるように、1～7時間、好ましくは1.5～5時間加熱し、酸触媒、未反応原料および反応媒質を除去する方法を挙げることができる。ここで内温が150℃未満であったり、加熱時間が1.5時間未満であると、酸触媒の除去が不十分となり、内温が200℃を超えたり、加熱時間が7時間を超えるとノボラック樹脂が変質するようになる。

また本発明においては、組成物の酸成分濃度をさらに低減させるために、適当な塩基性化合物を

用いて中和処理を行うことができる。ここで中和処理に使用する塩基性化合物としては、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第2級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第4級アンモニウム塩；ピロール、ピペリジン等の環状アミン類；を挙げることができ、処理すべき組成物100重量部当り、通常、1重量部以下、好ましくは0.1重量部以下の量を加える。

パターン形成

本発明組成物は、これを回転塗布、流し塗布、ロール塗布等によって、シリコンウェハー、アルミニウムもしくはアルミニウム合金で被覆されたシリコンウェハー等の基板に塗布することにより感放射線層を形成し、例えば所定のマスクパターンを介して該感放射線層に放射線を照射し、現像

液で現像することによりパターンの形成が行われる。

現像液

本発明組成物の現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、珪酸ナトリウム、メタ珪酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)-5-ノナン等を溶解してなるアルカリ水溶液が使用される。また該現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

(実施例)

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、

本発明はこれらの実施例によって、何ら制約されるものではない。

なお、実施例ではアルミニウムを蒸着したシリコンウェハーを用いて評価した。

また組成物中に含まれる酸の定量およびレジストの剥がれの評価は、下記の方法により行った。

酸の定量：

分液ロートに組成物50gを投入し、酢酸エチル、ジエチルエーテルおよび超純水を各30mlずつ加え振盪した後に静置し、水層を三角フラスコに取る。さらに残存組成物層に酢酸エチルおよび超純水を各20mlずつ加え振盪した後に静置し、水層を三角フラスコに取って抽出液とし、先の水層と合わせてその全量を、1/100 N水酸化ナトリウム水溶液で、フェノールフタレインを指示薬として滴定を行い、酸量を求める。

剥がれの評価：

ウェハー上に塗布した組成物を、GCA社製4800DSW縮小投影機により、露光を行う。次いで、テトラアンモニウムヒドロキシド2.4重

デヒドおよびシュウ酸を除去し、ノボラック樹脂を回収した。得られた樹脂を「ノボラック樹脂A」と称する。

合成例2

合成例1で用いたのと同様なフラスコに、m-クレゾール 17.8g(0.165モル)、3,5-キシレノール 53.4g(0.438モル)、p-クレゾール 44.4g(0.411モル)、ホルマリン 137.3g(1.692モル)およびシュウ酸2水和物 0.146g(0.00116モル)を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保持しながら攪拌して30分間反応させた後、さらにm-クレゾール 71.0g(0.657モル)、3,5-キシレノール 13.4g(0.110モル)を加えてさらに45分間反応させた。

次いで油浴温度を180℃まで上昇させて1時間保持し、未反応のホルムアルデヒドおよび水を留去し、さらに油浴温度を180℃に保持したまま、フラスコ内を減圧にし、2時間かけて未反応のm-クレゾール、p-クレゾール、3,5-キシレノールおよびシュウ酸を除去し、ノボラック樹脂

量%水溶液を用い、25℃で60秒間現像を行い、水でリンスし、乾燥した後、光学式顕微鏡で、幅が1μmの線状パターンが剥がれの状況を観察した。観察は50ヶ所を行い、そのうち剥がれの発生箇所の数にて剥がれの程度を表した。

合成例1

攪拌機、冷却管および温度計を装着したフラスコに、m-クレゾール 182g(1.69モル)、p-クレゾール 594g(5.5モル)、37重量%ホルムアルデヒド水溶液(ホルマリン) 770g(9.488モル)およびシュウ酸2水和物0.45g(0.00357モル)を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保持しながら攪拌して1時間反応させ、その後さらにm-クレゾール304g(2.81モル)を加えてさらに2時間反応させた。

次いで油浴温度を180℃まで上昇させて1時間保持し、未反応のホルムアルデヒドおよび水を留去し、さらに油浴温度を180℃に保持したまま、フラスコ内を減圧にし、2時間かけて未反応のm-クレゾール、p-クレゾール、ホルムアル

を回収した。得られた樹脂を「ノボラック樹脂B」と称する。

合成例3

合成例1で用いたのと同様なフラスコに、m-クレゾール 20.0g(0.1854モル)、3,5-キシレノール 83.7g(0.6847モル)、ホルマリン 130.3g(1.605モル)およびシュウ酸2水和物 0.731g(0.0058モル)を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保持しながら攪拌して35分間反応させた後、さらにm-クレゾール 80.1g(0.7417モル)および3,5-キシレノール 20.9g(0.1712モル)を加えてさらに90分間反応させた。

次いで油浴温度を180℃まで上昇させて1時間保持し、未反応のホルムアルデヒドおよび水を留去し、さらに油浴温度を180℃に保持したまま、フラスコ内を減圧にし、2時間かけて未反応のm-クレゾール、3,5-キシレノールおよびシュウ酸を除去し、ノボラック樹脂を回収した。得られた樹脂を「ノボラック樹脂C」と称する。

合成例4

合成例1で用いたのと同様なフラスコに、*m*-クレゾール 81.5g(0.755モル)、2,3,5-トリメチルフェノール 21.0g(0.1545モル)、ホルマリン 125.3g(1.544モル) およびシュウ酸2水和物 558g(0.012モル) を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保持しながら攪拌して1時間反応させ、その後さらに*m*-クレゾール 20.4g(0.189モル) および2,3,5-トリメチルフェノール 84.2g(0.6181モル) を加えてさらに2時間反応させた。

次いで油浴温度を180℃まで上昇させて2時間保持し、未反応のホルムアルデヒドおよび水を留去し、さらに油浴温度を180℃に保持したまま、フラスコ内を減圧にし、3時間かけて未反応の*m*-クレゾール、2,3,5-トリメチルフェノールおよびシュウ酸を除去し、ノボラック樹脂を回収した。得られた樹脂を「ノボラック樹脂D」と称する。

合成例5

合成例1で用いたのと同様なフラスコに、*m*-

ル 12.2g(0.10モル)、2,3,5-トリメチルフェノール 27.2g(0.20モル)、ホルマリン 146.1g(1.8モル) およびシュウ酸2水和物 1.814g(0.0144モル) を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保持しながら攪拌して2時間反応させ、その後さらに*m*-クレゾール 21.6g(0.20モル)、2,5-キシレノール 12.2g(0.10モル) および2,3,5-トリメチルフェノール 109.0g(0.80モル) を加えてさらに4時間反応させた。

次いで油浴温度を180℃まで上昇させて2時間保持し、未反応のホルムアルデヒドおよび水を留去し、さらに油浴温度を180℃に保持したまま、フラスコ内を減圧にし、3時間かけて未反応の*m*-クレゾール、2,3,5-トリメチルフェノール、2,5-キシレノール、*p*-クレゾールおよびシュウ酸を除去し、ノボラック樹脂を回収した。得られた樹脂を「ノボラック樹脂F」と称する。

合成例7

合成例1で用いたのと同様なフラスコに、*m*-クレゾール 182g(1.69モル)、*p*-クレゾール

クレゾール 82.4g(0.763モル)、2,3,5-トリメチルフェノール 11.8g(0.087モル)、*p*-クレゾール 37.6g(0.348モル)、ホルマリン 127.0g(1.565モル) およびシュウ酸2水和物 1.578g(0.0125モル) を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保持しながら攪拌して1時間反応させ、その後さらに*m*-クレゾール 20.6g(0.191モル) および2,3,5-トリメチルフェノール 47.3g(0.348モル) を加えてさらに100分間反応させた。

次いで油浴温度を180℃まで上昇させて2時間保持し、未反応のホルムアルデヒドおよび水を留去し、さらに油浴温度を180℃に保持したまま、フラスコ内を減圧にし、2時間かけて未反応の*m*-クレゾール、2,3,5-トリメチルフェノール、*p*-クレゾールおよびシュウ酸を除去し、ノボラック樹脂を回収した。得られた樹脂を「ノボラック樹脂E」と称する。

合成例6

合成例1で用いたのと同様なフラスコに、*m*-クレゾール 86.4g(0.80モル)、2,5-キシレノール

594g(5.5モル)、ホルマリン 770g(9.488モル) およびシュウ酸2水和物 0.45g(0.00357モル) を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保持しながら攪拌して1時間反応させ、その後さらに*m*-クレゾール 304g(2.81モル) を加えてさらに2時間反応させた。

次いで油浴温度を180℃まで上昇させて30分間保持し、未反応のホルムアルデヒドおよび水を留去し、さらに油浴温度を180℃に保持したまま、フラスコ内を減圧にし、2時間かけて未反応の*m*-クレゾール、*p*-クレゾールおよびシュウ酸を除去し、ノボラック樹脂を回収した。得られた樹脂を「ノボラック樹脂A'」と称する。

合成例8

合成例1で用いたのと同様なフラスコに、*m*-クレゾール 17.8g(0.165モル)、3,5-キシレノール 53.4g(0.438モル)、*p*-クレゾール 44.4g(0.411モル)、ホルマリン 137.3g(1.692モル) およびシュウ酸2水和物 0.146g(0.00116モル) を仕込み、フラスコを油浴に浸し、内温を100

てに保持しながら攪拌して30分間反応させた後、さらにm-クレゾール 71.0g(0.657モル) および 3,5-キシレノール 13.4g(0.110モル) を加えてさらに45分間反応させた。

次いで油浴温度を170℃まで上昇させて30分間保持し、未反応のホルムアルデヒドおよび水を留去し、さらに油浴温度を170℃に保持したまま、フラスコ内を減圧にし、30分間かけて未反応のm-クレゾール、p-クレゾール、3,5-キシレノールおよびシュウ酸を除去し、ノボラック樹脂を回収した。得られた樹脂を「ノボラック樹脂B'」と称する。

実施例1

合成例1により得られたノボラック樹脂A100gと、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン1モルと1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド2.5モルの縮合物29gとをエチルセロソルブアセテート301gに溶解させ、孔径0.2μmのメンブランフィルターでろ過し、本発明組成物を調製した。

この組成物の酸濃度は、組成物1g当り 6.20×10^{-4} ミリ当量であった。

更に得られた組成物を、ウェハー上に、スピナーを用いて塗布したのち、90℃に保持したホットプレート上で1分間ブレイクして乾燥膜厚約1.8μmのレジスト膜を形成した。

このレジスト膜について、露光および現像を行い、剥がれの有無を観察したところ、剥がれは生じていなかった。

実施例2～8、比較例1～3

実施例1において、組成物の内容を、第1表に示すように代えた以外は実施例1と同様にして組成物を調製し、その酸濃度の測定しかつ剥がれの評価を行った。結果を、実施例1と共に第1表に示す。

第 1 表

実施例	ノボラック樹脂		1,2-キノンジアジド化合物		溶 剤	添 加 剤		組成物の酸濃度 (酸のミリ当量/g)	レジスト膜のはがれの個所数
	樹脂種類	添加重量部	種類 ^{a)}	添加重量部	添加重量部	種 類	重量部		
実施例1	A	100	(I)	29	301	—	—	6.20×10^{-4}	7
実施例2	B	100	(II)	30	303	—	—	5.87×10^{-4}	0
実施例3	C	100	(I)	30	303	—	—	5.91×10^{-4}	2
実施例4	D	100	(III)	30	303	—	—	5.70×10^{-4}	0
実施例5	E	100	(I)	30	303	—	—	5.60×10^{-4}	1
実施例6	F	100	(IV)	29	301	トリエチルアミン	0.0172	5.50×10^{-4}	0
実施例7	B	100	(II)	30	303	Yellow BN-1123 ^{b)} (ハレーション防止剤)	3.0	5.87×10^{-4}	0
実施例8	B'	100	(II)	30	303	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 1重量%溶液	3.0	5.74×10^{-4}	0

第 1 表 (つづき)

実施例	ノボラック樹脂		1,2-キノンジアジド化合物		溶 剤	添 加 剤		組成物の酸濃度 (酸の当量/g)	レジスト膜のはがれの個所数
	樹脂種類	添加重量部	種類 ^{a)}	添加量重量部	添加量重量部	種類	重量部		
比較例1	A'	100	(I)	29	301	—	—	1.61×10^{-2}	45
比較例2	B'	100	(II)	30	303	—	—	1.55×10^{-2}	45
比較例3	B'	100	(II)	30	303	トリエチルアミン	0.0172	1.51×10^{-2}	40

a) 1.2 - キノンジアジド種類

(1) : 2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンに1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロリドを2.5 モル縮合したもの。

(口) : " に " を20 モル " .

(II) : に を 275 モル

(N) : に を 375 モル

b) 三井東洋社製商品名

(発明の効果)

本発明によれば、レジストパターンの形成に際し、該パターンの剝離が有効に防止され、極めて微細なレジストパターンの形成も可能となる。

代理人 弁理士 岩見谷 周志